

CH₂=PPh und CH₂=AsPh als Liganden an Rhodium Kristall- und Molekülstruktur von C₅Me₅Rh(η²-CH₂PPh)(CO) und C₅Me₅(CO)Rh(AsPh)₃

Helmut Werner^{*a}, Wilfried Paul^a, Justin Wolf^a, Margarete Steinmetz^a, Ralf Zolk^a, Gerhard Müller^b,
Oliver Steigelmann^b und Jürgen Riede^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 19. Januar 1989

Key Words: Phospha- and arsaalkene rhodium complexes / Metalla heterocycle containing RhAs₃ / Rhodium complexes

C₅Me₅RhCH₂I(CO)I (1) reagiert mit überschüssigem LiPPh oder LiAsHPh zu den Komplexen C₅Me₅Rh(η²-CH₂EPh)(CO) (2: E = P; 3: E = As). Der C–P-Abstand des koordinierten Phosphaalkens in 2 ist mit 174.0(4) pm um ca. 10 pm kürzer als der einer C–P-Einfachbindung. Beim Stehenlassen in Lösung entsteht aus 3 teilweise der Heterocyclus C₅Me₅(CO)Rh(AsPh)₃ (4), von dem die Struktur bestimmt wurde. Die Bindungsabstände und -winkel in dem zentralen, nicht planaren RhAs₃-Vierring sind denen in *cyclo*-(AsCF₃)₄ sehr ähnlich.

CH₂=PPh and CH₂=AsPh as Ligands Coordinated to Rhodium. Crystal and Molecular Structure of C₅Me₅Rh(η²-CH₂PPh)(CO) and C₅Me₅(CO)Rh(AsPh)₃

C₅Me₅RhCH₂I(CO)I (1) reacts with excess LiPPh or LiAsHPh to give the complexes C₅Me₅Rh(η²-CH₂EPh)(CO) (2: E = P; 3: E = As). The C–P bond length of the coordinated phosphalkene in 2 is 174.0(4) pm and thus ca. 10 pm shorter than that of a C–P single bond. On standing in solution, the new heterocycle C₅Me₅(CO)Rh(AsPh)₃ (4) is formed from 3. The X-ray analysis of 4 shows that the bonding distances and angles in the central non-planar RhAs₃ four-membered ring are very similar to those in *cyclo*-(AsCF₃)₄.

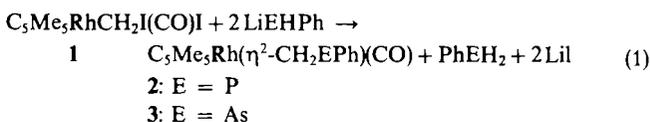
In den letzten Jahren haben wir gezeigt, daß die in freier Form äußerst instabilen, für E = Te noch gar nicht existenten Moleküle CH₂=E und CH₃CH=E (E = S, Se, Te) in der Koordinationssphäre des Cobalts und des Rhodiums erzeugt und zumindest in dieser „maskierten“ Form untersucht werden können^{1–3}). Die in den meisten Fällen sehr stabilen und gut handhabbaren Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung C₅H₅M(η²-CH₂E)(PR₃) (M = Co, Rh) und C₅Me₅Rh(η²-CH₂E)(L) [L = CO, P(OMe)₃] sind aus den Carbenoid-Metallverbindungen C₅H₅MCH₂X(PR₃)X bzw. C₅Me₅RhCH₂X(L)X (X = Halogen) und NaEH erhältlich, wobei der Primärschritt vermutlich in einer Substitution des C-gebundenen Halogenids durch EH[–] besteht.

und C(SiMe₃)₂=P(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)⁸) oder von CPh₂=AsPh und CPh₂=As(2,4,6-Me₃C₆H₂)⁹) zum Ausdruck kommt.

Wir zeigen in der vorliegenden Arbeit, daß nach dem gleichen Synthesekonzept, nach welchem die Verbindungen C₅Me₅Rh(η²-CH₂E)(CO) (E = S, Se, Te) zugänglich sind, auch entsprechende Komplexe mit den bisher noch unbekannt Molekülen CH₂=PPh und CH₂=AsPh erhalten werden können und daß diese Moleküle ähnlich wie Alkene (und nicht wie Phosphane oder Arsane) am Rhodium koordiniert sind. Über einige dieser Ergebnisse liegt bereits eine Kurzzmitteilung vor¹⁰.

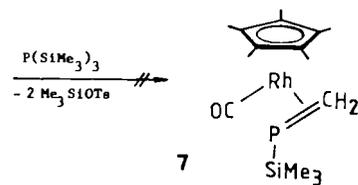
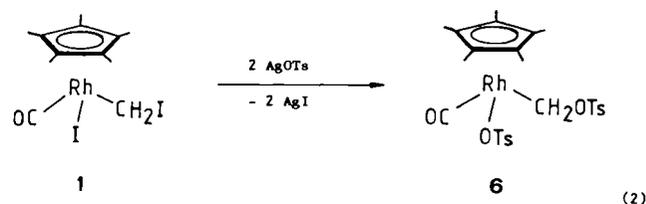
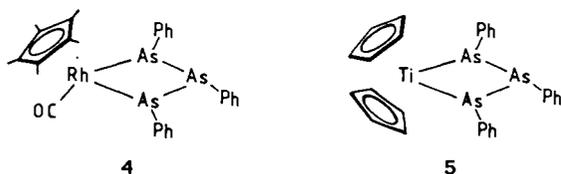
Darstellung der Verbindungen C₅Me₅Rh(η²-CH₂EPh)(CO) (2, 3) und Umwandlung von 3 in C₅Me₅(CO)Rh(AsPh)₃ (4)

Der Carbenoid-Komplex 1 reagiert unter ähnlichen Bedingungen, wie sie für die Darstellung von C₅Me₅Rh(η²-CH₂E)(CO) (E = S, Se, Te) gewählt wurden^{2b,c}), auch mit überschüssigem LiPPh und LiAsHPh in Ether bzw. THF zu den Titelverbindungen 2 und 3. Die nach säulenchromatographischer Reinigung erhaltenen Produkte sind luftempfindlich und in den üblichen organischen Solvenzien, auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen, gut löslich.



Der in Gl. (1) angegebene Strukturvorschlag für die Phospha- und Arsaalken-Komplexe wird nicht nur durch die Röntgenstrukturanalyse von **2**, sondern auch durch die spektroskopischen Daten belegt. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** (genaue Angaben siehe Exp. Teil) beobachtet man für die CH_2 -Protonen der Liganden $\text{CH}_2=\text{EPh}$ zwei deutlich getrennte Signale, was mit dem Vorliegen eines chiralen Moleküls und damit einer η^2 -Koordination übereinstimmt. In den meisten der bisher vor allem von Bickelhaupt¹¹⁾ und Nixon¹²⁾ dargestellten Metallkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{PR}=\text{CR}'_2)_n$ ist der Methylphosphan-Ligand nur über den Phosphor an das Metall gebunden. Lediglich in den elektronenreichen Nickel(0)- und Platin(0)-Komplexen, $\text{Ni}[(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{P}=\text{CPh}_2](\text{dipy})^{13)}$, $\text{Ni}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)_2^8)$ und $\text{Pt}[(2,4,6\text{-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_2)\text{P}=\text{CPh}_2][(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]^{14)}$ liegt eine Koordination über P und C vor.

Bei Versuchen, Einkristalle von **3** zu erhalten, bildeten sich aus Pentan neben einem gelben mikrokristallinen Pulver (das laut Massenspektrum **3** ist) auch einige orangefarbene Quader, die ein Folgeprodukt des Arsaalken-Komplexes sind. Wie das Massenspektrum und die Röntgenstrukturanalyse zeigen, handelt es sich hierbei um einen RhAs_3 -Heterocyclus **4**, der möglicherweise über ein beim Zerfall von **3** gebildetes Cycloarsan (AsPh_3) entsteht. Rheingold et al. haben kürzlich die mit **4** vergleichbare Verbindung (C_5H_5)₂-Ti(AsPh)₃ (**5**), die ebenfalls einen MAS_3 -Vierring enthält, durch Reduktion von (C_5H_5)₂TiCl₂ mit Magnesium in Gegenwart von *cyclo*-(AsPh)₆ synthetisiert und davon auch die Struktur bestimmt¹⁵⁾. Ein sehr ähnlicher Metallacyclus, (C_5H_5)₂Ti(AsEt)₃, wurde von Köpf und Gorges schon 1981 beschrieben¹⁶⁾.

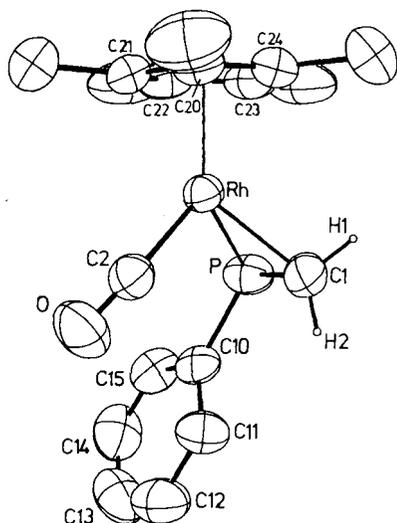


Molekülstrukturen von **2** und **4**

Die Resultate der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **2** und **4** sind in Tab. 1–4 zusammengestellt. Der Phosphaalken-Komplex **2** (siehe Abb. 1) ist ähnlich aufgebaut wie die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHSe})(\text{PiPr}_3)$, die bei der katalytischen Hydrierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-C,Se-CH}_2=\text{C}=\text{Se})(\text{PiPr}_3)$ entsteht^{2c)}. Der Abstand $\text{P}-\text{C}$ in **2** ist mit 174.0(4) pm wesentlich kürzer als der einer Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindung (183–184 pm)¹⁹⁾ und entspricht dem, der in dem Phosphaalken-Nickelkomplex $\text{Ni}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)_2 \cdot [\text{P}-\text{C} = 177.3(8) \text{ pm}]^8)$ sowie in dem Phosphaalken-Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3, \eta^2\text{-CH}_2=\text{PC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)$ [$\text{P}-\text{C} = 176(1) \text{ pm}]^{20)}$ gefunden wird. In freien Phosphaalkenen liegt der $\text{P}-\text{C}$ -Abstand zwischen 168 und 172 pm^{8,21)}, so daß es vernünftig erscheint, die Bindung zwischen dem Metall und dem Ligand $\text{CH}_2=\text{PPh}$ in **2** durch die Resonanzformeln I und II zu beschreiben. Es ist interessant, daß die $\text{P}-\text{C}$ -Bindungslänge in den Molybdänverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)$ [$\text{P}-\text{C} = 174.3(4) \text{ pm}]$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CP-Me}_2]$ [$\text{P}-\text{C} = 174.0(7) \text{ pm}]$ nahezu mit derjenigen in **2** übereinstimmt²²⁾, obwohl in diesen Fällen ein dreibindiges Phosphoratom vorliegt.

Unsere Bemühungen, außer $\text{CH}_2=\text{PPh}$ und $\text{CH}_2=\text{AsPh}$ auch die entsprechenden *P*- und *As*-Trimethylsilyl-Derivate $\text{CH}_2=\text{ESiMe}_3$ am Metall zu erzeugen und komplexchemisch zu fixieren, hatten keinen Erfolg. Die Verbindung **1** und das Analogon $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ reagieren in Benzol bei 25°C nur langsam mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$; nach ca. 12 Stunden konnten neben den Ausgangssubstanzen nur Zersetzungsprodukte beobachtet werden. Bei höherer Temperatur trat vollständige Zersetzung ein.

Die Umsetzungen von **1** und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PMe}_3)\text{I}$ mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ bei 25°C und mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ bei 0°C lieferten Produktgemische, die weder durch fraktionierende Kristallisation noch chromatographisch getrennt werden konnten. Es findet hierbei die Spaltung einer $\text{P}-\text{SiMe}_3$ - bzw. $\text{As}-\text{SiMe}_3$ -Bindung statt, wie das in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsgemische nachweisbare Me_3SiI belegt. Nach Schäfer¹⁷⁾ reagiert der Cyclopentadienylnickel-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ebenfalls unter Freisetzung



Tab. 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in 2

Rh - C1	213.9(4)	P - Rh - C1	45.1(1)
Rh - C2	185.4(4)	P - Rh - C2	95.6(1)
Rh - P	236.8(1)	C1 - Rh - C2	93.8(2)
Rh - C20	226.2(3)	Rh - P - C1	60.5(1)
Rh - C21	221.9(3)	Rh - P - C10	110.2(1)
Rh - C22	226.0(3)	C1 - P - C10	105.6(2)
Rh - C23	222.4(4)	Rh - C2 - O	177.5(3)
Rh - C24	228.1(4)	Rh - C1 - P	74.4(1)
P - C1	174.0(4)		
P - C10	182.8(4)		
C2 - O	113.3(4)		

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] in 4 (M repräsentiert den Schwerpunkt des C₅Me₅-Rings)

Rh-As1	249.0(1)	As2-As3	243.3(1)
Rh-As3	247.0(1)	As1-C12	197.6(10)
Rh-C1	225.0(10)	As2-C18	196.0(10)
Rh-C2	228.2(10)	As3-C24	197.6(9)
Rh-C3	223.6(11)	C11-O	114.9(13)
Rh-C4	227.4(11)	C-C _{CP} *	143.3
Rh-C5	227.3(12)	C-CH ₃ *	149.3
Rh-M	190.7	C-C _{Ph1} *	138.5
Rh-C11	184.9(10)	C-C _{Ph2} *	138.5
As1-As2	245.0(2)	C-C _{Ph3} *	138.4

As1-Rh-As3	81.4(1)	As3-As1-C12	99.6(3)
As1-Rh-C11	89.1(3)	As1-As2-As3	83.0(1)
As3-Rh-C11	91.2(3)	As1-As2-C18	98.2(3)
M-Rh-As1	123.2	As3-As2-C18	101.5(3)
M-Rh-As3	121.1	Rh-As3-As2	95.7(1)
M-Rh-C11	135.3	Rh-As3-C24	105.7(3)
Rh-As1-As2	94.7(1)	As2-As3-C24	97.6(3)
Rh-As1-C12	104.9(3)	Rh-C11-O	178.2(9)

*Mittlerer C-C-Abstand im C₅Me₅- und in den C₆H₅-Ringen an As1 (Ph1) bis As3 (Ph3).

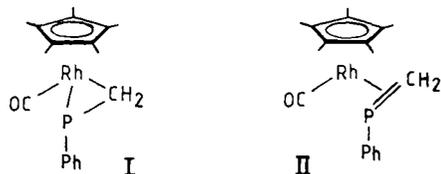
Interplanarwinkel

C1 - C5	:	As2-Rh-C11-O	89.0
C1 - C5	:	As1-Rh-As3	135.9
C1 - C5	:	As1-As2-As3	112.8
As1-Rh-As3	:	As1-As2-As3	156.9
Rh-As1-As2	:	Rh-As3-As2	154.1
As1-Rh-As3	:	Rh-As1-As2	162.9
As1-Rh-As3	:	Rh-As3-As2	162.8
Rh-As1-As2	:	As1-As2-As3	162.7
Rh-As3-As2	:	As1-As2-As3	162.5
M-Rh-C11-O	:	As2-Rh-C11-O	1.6

Abstände von Atomen zur Ebene durch M, Rh, As2

As1	164.7(1)	As3	-158.5(1)
C12	258.4(9)	C24	-266.2(8)
C11	-3.1(9)	O	-8.6(7)
C1	-66.1(9)	C5	78.6(10)
C2	-119.3(9)	C4	113.9(10)
C3	-7.1(9)		

Abb. 1. Molekülstruktur von 2 (die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme von H1 und H2, der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen)



Die Bindungsabstände des Rhodiums zu den Kohlenstoffatomen des Fünfrings sind denen in 4 sehr ähnlich. Bemerkenswerterweise gilt diese Ähnlichkeit auch für den Rh-CO-Abstand in beiden Molekülen trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufe des Metalls. Erstaunlich ist auch, daß sich der Abstand Rh-C1 in 2 nur wenig von den Rh-C-Abständen in den Komplexen [C₅H₅RhCH₂NC₅H₅(PMe₃)I]⁺²³⁾ und [C₅H₅(I)RhCH₂PMe₂CH₂CH₂PMe₂]⁺²⁴⁾ unterscheidet, was die Frage nach dem Hybridisierungsgrad an dem Kohlenstoffatom C1 zumindest offen läßt.

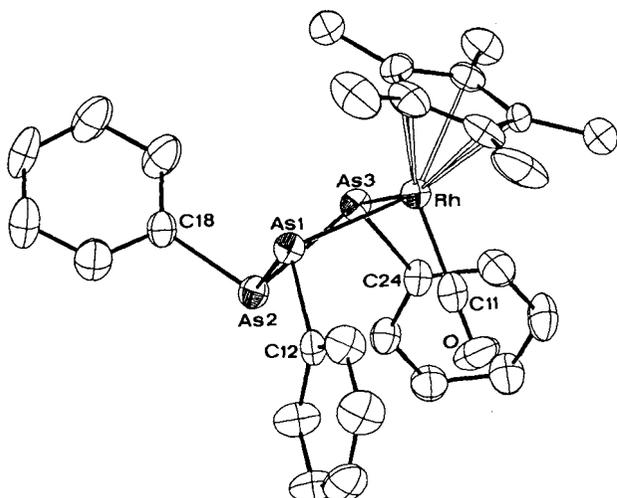


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 (die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen)

Die Molekülstruktur von 4 ist in Abb. 2 angegeben. Der zentrale Baustein des Moleküls leitet sich von einem cyclo-

(AsR)₄-System ab, in dem eine AsR-Einheit durch das isobolare Fragment C₅H₅(CO)Rh ersetzt ist²⁵. Aus diesem Grund überrascht es nicht, daß die Strukturparameter des RhAs₃-Vierrings denen in *cyclo*-(AsCF₃)₄ sehr ähnlich sind²⁶. Die As-As-Bindungslängen in dieser Verbindung betragen (im Mittel) 245.4 pm [4: 245.0(2) und 243.3(1) pm] und die As-As-As-Winkel (im Mittel) 83.6° [4: 83.0(1)°]. Die Rh-As-Abstände in **4** [249.0(1) und 247.0(1) pm] und der As-Rh-As-Winkel [81.4(1)°] weichen nur wenig von diesen Werten ab, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß nur ein geringer Unterschied in den Kovalenzradien von Rhodium und Arsen besteht²⁷. Die As-C-Bindungslängen entsprechen mit 197.1 pm (Mittelwert) ungefähr denen in *cyclo*-(AsPh)₆ (Mittelwert 196.6 pm)²⁸.

Im Gegensatz zu dem TiAs₃-Rhombus in **5** ist der RhAs₃-Vierring in **4** gewellt; der Diederwinkel zwischen den Ebenen [As1, Rh, As3] und [As1, As2, As3] beträgt 23.1°. Der C₅Me₅-Ring ist ebenso wie die Phenylringe nahezu planar, allerdings liegen die Methylgruppen zwischen 2(1) und 14(1) pm über der von den Atomen C1 bis C5 gebildeten Ringebene. Ähnlich wie in dem Komplex C₅Me₅Rh(CO)₂²⁹ nimmt dabei diejenige CH₃-Gruppe den geringsten Abstand zur C₅-Ebene ein, die an dem Ringkohlenstoffatom mit dem kürzesten Abstand zu Rhodium (C3) gebunden ist. Die einzelnen Rh-C(C₅Me₅)-Bindungslängen differieren um maximal 4.6 pm und weisen auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluß des Carbonyl- und (AsPh)₃-Liganden hin. Der Abstand von Rh zu C3 (*trans* zu CO) ist mit 223.6(11) pm um 4.2 pm, der von Rh zu C1 und C5 (*trans* zu As1 und As3) mit 226.2 (Mittelwert) um 1.6 pm kürzer als der Abstand zu den übrigen Ring-C-Atomen. Der Schwerpunkt des C₅Me₅-Rings und die Atome Rh und As2 definieren eine nicht-kristallographische Spiegelebene, zu der die Atome As1 und As3 nahezu übereinstimmende Abstände einnehmen. Der Fünfring ist bezüglich dieser Ebene, zu der C3 einen Abstand von nur 7.1(9) pm besitzt, fast symmetrisch angeordnet.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Die Gewährung eines Doktorandenstipendiums (für W.P.) sei hier besonders erwähnt. Der Firma *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalien-spenden, Frau *U. Neumann* und Herrn *C. P. Kneis* für Elementaranalysen, Frau *Dr. G. Lange* und Herrn *F. Dadrich* für Massenspektren und Herrn *Dr. W. Buchner* sowie Frau *M. Treiber* für zahlreiche NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Ar gesättigt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturangabe dargestellt³⁰. — Schmelzpunktbestimmungen mit DTA.

Carbonyl(η²-methylenphenylphosphan)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**2**): Eine Lösung von 202 mg (1.83 mmol) PhPH₂ in 30 ml Ether wird mit 0.98 ml einer 1.87 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.83 mmol) versetzt. Es bildet sich eine trübe, blaßgelbe Lösung, die innerhalb von 10 min zu einer Suspension von 403.1 mg (0.75 mmol) **1** getropft wird. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht und der

ölige Rückstand dreimal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Danach werden die vereinigten Extrakte i. Vak. eingedunstet, das verbleibende Öl wird in ca. 3 ml Hexan gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Aktiv.-Stufe V) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Die orangegelbe Phase wird abgetrennt, das Solvens i. Vak. entfernt und der orangefarbene, kristalline Rückstand in 5 ml Pentan gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf -78°C bilden sich orangegelbe, luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 76 mg (26%), Schmp. 84°C (Zers.). — IR (Pentan): ν(CO) = 1990 cm⁻¹. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): C₅Me₅ δ = 1.70 (s); CH₂ 2.25 (ddd), *J*(PH) = 35.1, *J*(RhH) = 2.5, *J*(HH) = 6.0 Hz, und 3.63 (ddd), *J*(PH) = 13.1, *J*(RhH) = 1.1, *J*(HH) = 6.0 Hz; C₆H₅ 7.04 (m) [3H] und 7.66 (m) [2H]. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): C₅Me₅ δ = 100.45 (d), *J*(RhC) = 4.0 Hz; C₅Me₅ 9.90 (d), *J*(RhC) = 2.8 Hz; CO 191.25 (d), *J*(RhC) = 85.3 Hz; CH₂ 37.20 (dd), *J*(RhC) = 18.2, *J*(PC) = 69.0 Hz; C₆H₅ 145.81 (d), *J*(PC) = 45.4 Hz [C-*ipso*], 131.30 (d), *J*(PC) = 16.7 Hz [C-*ortho*], 128.09 (s) [C-*para*], 127.76 (d), *J*(PC) = 24.1 Hz [C-*meta*]. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 39.65 (d), *J*(RhP) = 172.7 Hz. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 388 (28; M⁺), 360 (100; M⁺ - CO), 283 (7; M⁺ - CO - C₆H₅), 266 (6; M⁺ - CH₂PPh), 238 (48; C₅Me₅Rh⁺).

C₁₈H₂₂OPRh (388.2) Ber. C 55.68 H 5.71
Gef. C 55.87 H 5.80

Carbonyl(η²-methylenphenylarsan)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**3**): Eine Lösung von 160 mg (1.0 mmol) PhAsH₂ in 20 ml Ether wird durch Zugabe von 0.53 ml einer 1.89 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (1.0 mmol) in LiAsHPh übergeführt. Die hellgelbe Lösung wird mit 116.6 mg (0.22 mmol) **1** in 3 ml THF versetzt und 3 h bei 25°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **2** beschrieben. Nach Einengen des Pentan-Extrakts auf ca. 2 ml und Abkühlen auf -78°C erhält man einen gelben, mikrokristallinen Feststoff, der abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 35 mg (37%), Schmp. 46°C (Zers.). — IR (Pentan): ν(CO) = 1990 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): C₅Me₅ δ = 1.70 (d), *J*(RhH) = 0.5 Hz; CH₂ 2.83 (dd), *J*(RhH) = 2.6, *J*(HH) = 4.6 Hz, und 4.17 (dd), *J*(RhH) = 0.4, *J*(HH) = 4.6 Hz; C₆H₅ 7.03 (m) [3H] und 7.73 (m) [2H]. — MS: *m/z* (%) = 432 (22; M⁺), 404 (100; M⁺ - CO), 326 (5; M⁺ - CO - C₆H₅), 312 (41; C₅Me₄CH₂RhAs⁺), 238 (24; C₅Me₅Rh⁺).

C₁₈H₂₂AsORh (432.0) Ber. C 50.10 H 5.13 As 17.33 Rh 23.81
Gef. C 50.10 H 5.11 As 17.26 Rh 23.55

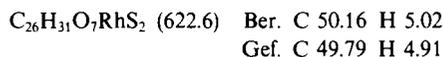
Carbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(1,2,3-triphenyl-1,3-triarsandiyl)rhodium (**4**): Eine gesättigte Lösung von 86 mg (0.20 mmol) **3** in Pentan wird bei -78°C 8–10 d stehengelassen. Neben einem gelben, mikrokristallinen Pulver (laut MS **3**) bilden sich einige orangefarbene Kristalle, die nach Dekantieren des Solvens und Trocknen i. Vak. einzeln abgetrennt werden. An manchen haften noch Reste von **3**, die chromatographisch nicht abgetrennt werden konnten. Ausb. 10 mg (20%). — IR (C₆H₆): ν(CO) = 1955 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): C₆H₅ δ = 7.73 (m) [3H] und 7.03 (m) [2H]; C₅Me₅ 1.60 (d), *J*(RhH) = 0.5 Hz. — MS: *m/z* (%) = 722 (14; M⁺), 694 (21; M⁺ - CO), 570 (4; M⁺ - AsPh), 542 (45; M⁺ - CO - AsPh), 465 (75; M⁺ - CO - AsPh₂), 237 (100; C₅Me₄CH₂Rh⁺), 152 (67; PhAs⁺).

C₂₉H₃₀As₃ORh (722.2) Ber. C 48.23 H 4.19
Gef. C 48.70 H 4.33

Carbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(4-toluolsulfonato)[(4-tolylsulfonyl)methyl]rhodium (**6**): Eine Suspension von 137.8 mg (0.50 mmol) Silbertosylat in 2 ml Aceton wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 115.2 mg (0.22 mmol) **1** in 8 ml Aceton versetzt. Nach 10 min. Rühren bei 25°C wird vom Nieder-

CH₂=PPh und CH₂=AsPh als Liganden an Rhodium

schlag (AgI) abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Die Lösung des öligen Rückstands in 2 ml Methanol wird unter Rühren bis zur beginnenden Trübung mit Ether versetzt. Nach Abkühlen auf -20°C bilden sich gelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 66 mg (48%).
 – IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 2060\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{SO}_2) = 1350, 1172$. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): C₆H₄ $\delta = 7.47$ (m) [8H]; CH₂ 4.97 (m, Feinstruktur nicht aufgelöst), RhOC₆H₄CH₃ 2.42 (s); CH₂-OC₆H₄CH₃ 2.33 (s); C₅Me₅ 1.70 (d), $J(\text{RhH}) = 0.4\text{ Hz}$.

Tab. 3. Atomkoordinaten von **2** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	0.04422(2)	0.13612(2)	0.22108(2)
P	0.05025(8)	0.16672(8)	0.08307(6)
O	0.1851(2)	0.2762(2)	0.2653(2)
C1	-0.0159(2)	0.2401(3)	0.1421(3)
C2	0.1310(3)	0.2247(3)	0.2474(2)
C10	0.1414(3)	0.2468(3)	0.0595(2)
C11	0.1518(3)	0.3482(3)	0.0791(3)
C12	0.2233(4)	0.4004(3)	0.0553(3)
C13	0.2846(3)	0.3543(5)	0.0118(3)
C14	0.2763(3)	0.2572(5)	-0.0084(3)
C15	0.2049(3)	0.2032(3)	0.0149(3)
C20	-0.0113(3)	0.0719(3)	0.3339(2)
C21	0.0616(2)	0.0138(3)	0.3093(2)
C22	0.0414(3)	-0.0332(3)	0.2360(2)
C23	-0.0405(3)	0.0023(3)	0.2131(2)
C24	-0.0733(2)	0.0631(3)	0.2756(3)
C200	-0.0209(4)	0.1235(3)	0.4118(3)
C210	0.1376(3)	-0.0058(4)	0.3585(3)
C220	0.0949(4)	-0.1078(3)	0.1927(4)
C230	-0.0878(4)	-0.0312(4)	0.1408(3)
C240	-0.1620(3)	0.1077(4)	0.2779(3)

Tab. 4. Atomkoordinaten von **4** mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c
Rh	0.3903(1)	0.2967(1)	0.1517(1)
As1	0.3731(1)	0.4264(1)	0.3383(1)
As2	0.1272(1)	0.3808(1)	0.2607(1)
As3	0.1344(1)	0.2039(1)	0.1014(1)
O	0.3854(7)	0.5132(6)	0.0786(5)
C1	0.4933(9)	0.1875(8)	0.0449(7)
C2	0.3872(9)	0.0917(8)	0.0574(7)
C3	0.4184(10)	0.1258(9)	0.1789(8)
C4	0.5498(10)	0.2380(10)	0.2376(8)
C5	0.5965(11)	0.2785(9)	0.1555(8)
C6	0.5066(11)	0.1870(9)	-0.0680(8)
C7	0.2673(10)	-0.0255(8)	-0.0348(8)
C8	0.3339(11)	0.0490(10)	0.2313(9)
C9	0.6306(12)	0.2974(11)	0.3615(8)
C10	0.7290(12)	0.3890(10)	0.1806(11)
C11	0.3884(9)	0.4318(9)	0.1084(7)
C12	0.4579(10)	0.6140(8)	0.3626(7)
C13	0.6029(10)	0.6726(9)	0.3951(8)
C14	0.6705(11)	0.8053(10)	0.4169(9)
C15	0.5961(12)	0.8811(9)	0.4086(9)
C16	0.4541(12)	0.8251(9)	0.3776(8)
C17	0.3850(10)	0.6926(9)	0.3550(8)
C18	0.0535(9)	0.2848(8)	0.3480(7)
C19	0.0041(11)	0.1462(9)	0.3118(8)
C20	-0.0527(11)	0.0899(10)	0.3805(9)
C21	-0.0598(10)	0.1669(10)	0.4817(8)
C22	-0.0075(11)	0.3034(10)	0.5191(8)
C23	0.0462(10)	0.3588(9)	0.4510(8)
C24	0.0657(9)	0.2545(8)	-0.0203(7)
C25	-0.0366(9)	0.3038(9)	-0.0204(7)
C26	-0.0905(10)	0.3292(9)	-0.1105(8)
C27	-0.0436(10)	0.3048(10)	-0.2016(8)
C28	0.0593(11)	0.2560(10)	-0.2046(7)
C29	0.1126(10)	0.2289(9)	-0.1130(8)

Kristallstrukturanalyse von 2: Einkristalle aus Hexan (25°C); empirische Formel C₁₈H₂₂OPRh; Kristallgröße 0.25 × 0.20 × 0.40 mm, orthorhombische Elementarzelle, Raumgruppe *Pbca* ($Z = 8$); $a = 1573.2(2)$, $b = 1326.1(1)$, $c = 1689.0(2)$ pm, $V = 3524 \cdot 10^6$ pm³; $d_{\text{ber.}} = 1.464\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Strahlung Mo-K α , $\lambda = 71.069$ pm, $\mu = 10.4\text{ cm}^{-1}$; Graphitmonochromator, Enraf-Nonius CAD 4, Meßbereich $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 54^{\circ}$; gemessene Reflexe 7872, Strukturfaktoren 2948 [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$], verfeinerte Parameter 190, Reflex/Parameter-Verhältnis 15.5; $R = 0.031$, $R_w = 0.047$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Restelektronendichte: $+0.30/-0.44\text{ e}/\text{\AA}^3$.

Kristallstrukturanalyse von 4: Einkristalle aus Pentan (-30°C); empirische Formel C₂₉H₃₀As₃ORh; Kristallgröße 0.25 × 0.30 × 0.15 mm, Kristallfarbe orangegelb; Meßtemperatur 125 K. Triklone Elementarzelle, Raumgruppe *P1* ($Z = 2$); $a = 1069.1(6)$, $b = 1165.9(6)$, $c = 1314.7(9)$ pm, $\alpha = 109.51(4)$, $\beta = 100.79(5)$, $\gamma = 108.07(4)^{\circ}$, $V = 1389 \cdot 10^6$ pm³; $d_{\text{ber.}} = 1.73\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (125 K), $d_{\text{exp.}} = 1.61\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (295 K); Strahlung Mo-K α , $\lambda = 71.069$ pm; Graphitmonochromator, Meßbereich $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$; gemessene Reflexe 3584, Strukturfaktoren 3002 [$F_o \geq 5.92\sigma(F_o)$], verfeinerte Parameter 307, Reflex/Parameter-Verhältnis 9.8; $R = 0.046$, $R_w = 0.047$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$; GOF = 3.52.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-50851, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 84578-36-9 / 2: 91410-80-9 / 3: 91424-01-0 / 4: 91410-81-0 / 6: 119877-44-0 / PhPH₂: 638-21-1 / PhAsH₂: 822-65-1 / AgOTs: 16836-95-6

- ¹⁾ M = Co: ^{1a)} L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) C41. – ^{1b)} H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) C55. – ^{1c)} L. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4229.
- ²⁾ M = Rh: ^{2a)} W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 396. – ^{2b)} H. Werner, W. Paul, *Angew. Chem.* **96** (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 58. – ^{2c)} H. Werner, W. Paul, W. Knaap, J. Wolf, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 95.
- ³⁾ Für eine Diskussion im größeren Zusammenhang siehe H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
- ^{4a)} M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513. – ^{4b)} H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 709.
- ⁵⁾ H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, S. Brownstein, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653.
- ⁶⁾ H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 265.
- ^{7a)} K. Issleib, H. Schmidt, Ch. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75. – ^{7b)} R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 895.
- ⁸⁾ A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7015.
- ⁹⁾ T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 395.
- ¹⁰⁾ H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* **96** (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 626.
- ^{11a)} T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 211. – ^{11b)} T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1756.

- ¹²⁾ ^{12a)} H. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199. — ^{12b)} H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1** (1982) 89. — ^{12c)} H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 281.
- ¹³⁾ T. A. van der Knaap, L. W. Jenneskens, H. J. Meeuwissen, F. Bickelhaupt, D. Walther, E. Dinjus, E. Uhlig, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) C33.
- ¹⁴⁾ S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 930.
- ¹⁵⁾ P. Mercado, A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **99** (1987) 252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 244.
- ¹⁶⁾ H. Köpf, U. Görges, *Z. Naturforsch., Teil B.* **36** (1981) 1205.
- ¹⁷⁾ H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459** (1979) 157.
- ¹⁸⁾ Über erfolgreiche Versuche in dieser Richtung siehe ^{18a)} E. W. Abel, I. H. Sabherwal, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 491. — ^{18b)} H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B.* **33** (1978) 351. — ^{18c)} D. Fenske, D. Merzweiler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 635.
- ¹⁹⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 393, Elsevier, Amsterdam 1974.
- ²⁰⁾ K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739.
- ²¹⁾ R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
- ²²⁾ ^{22a)} E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **117** (1984) 127. — ^{22b)} C. J. Carrano, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, S. Quashie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 170.
- ²³⁾ H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk, P. Thometzek, *Chem. Ber.* **118** (1985) 261.
- ²⁴⁾ H. Werner, L. Hofmann, W. Paul, U. Schubert, *Organometallics* **7** (1988) 1106.
- ²⁵⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- ²⁶⁾ N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **27** (1971) 476.
- ²⁷⁾ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- ²⁸⁾ A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* **2** (1983) 327.
- ²⁹⁾ D. L. Lichtenberger, C. H. Blevins, R. B. Ortega, *Organometallics* **3** (1984) 1614.
- ³⁰⁾ W. Paul, H. Werner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3032.

[16/89]